

HIGH REFLECTANCE MIRROR

Patent number: JP2002055213
Publication date: 2002-02-20
Inventor: TATSUMI SHUNPEI
Applicant: CANON INC
Classification:
- international: G02B5/08; B32B9/00; C23C14/08
- european:
Application number: JP20010105845 20010404
Priority number(s):

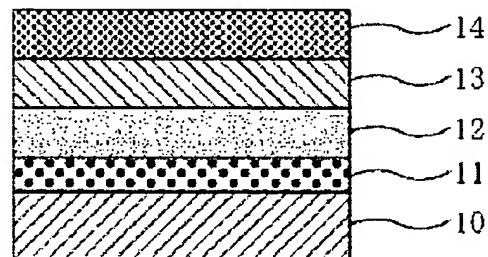
Also published as:

US6535336 (B2)
 US2002008914 (A1)

Abstract of JP2002055213

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high reflectance mirror ensuring high productivity because of a small total number of films and free from peeling and cracking.

SOLUTION: A TiO_x layer ($1 \leq x \leq 2$), an Ag layer, an Al₂O₃ layer and a TiO₂ layer are stacked in this order on a substance to obtain the high reflectance mirror. Alternatively, an SiO_x layer ($1 \leq x \leq 2$), a Cr layer, an Ag layer, an Al₂O₃ layer and a TiO₂ layer are stacked in this order on a substrate to obtain the high reflectance mirror.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
 特開2002-55213
 (P2002-55213A)
 (43)公開日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
G 0 2 B	5/08	G 0 2 B	5/08
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B	9/00
C 2 3 C	14/08	C 2 3 C	14/08
		A 2 H 0 4 2	
		A 4 F 1 0 0	
		N 4 K 0 2 9	

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願2001-105845(P2001-105845)	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成13年4月4日 (2001.4.4)	(72)発明者	辰巳 俊平 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-165293(P2000-165293)	(74)代理人	100090538 弁理士 西山 恵三 (外1名)
(32)優先日	平成12年6月2日 (2000.6.2)		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願2000-165308(P2000-165308)		
(32)優先日	平成12年6月2日 (2000.6.2)		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

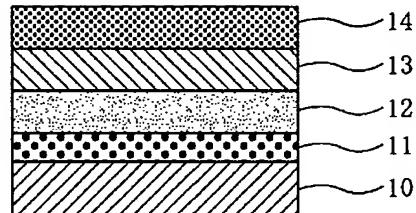
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高反射ミラー

(57)【要約】

【課題】 高い反射率を有し、膜総数が少なくて生産性も高いうえに、剥離、クラック等が生じないようにする。

【解決手段】 基板上に、 TiO_x 層 ($1 \leq x \leq 2$)、 Ag 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層をこの順に積層して高反射ミラーを構成する。また、基板上に、 SiO_x 層 ($1 \leq x \leq 2$)、 Cr 層、 Ag 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層をこの順に積層して高反射ミラーを構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、 TiO_x 層 ($1 \leq x \leq 2$)、
Ag層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層をこの順に積層して
成る高反射ミラー。

【請求項2】 更に、前記 TiO_2 層上に SiO 層が形
成されて成る請求項1記載の高反射ミラー。

【請求項3】 前記 SiO 層の膜厚が、 $1 \sim 10\text{ nm}$ の
範囲にある請求項2記載の高反射ミラー。

【請求項4】 可視域の光に対する反射率が97%以上
である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の高反射ミ
ラー。

【請求項5】 前記 TiO_x 層、Ag層、 Al_2O_3 層及
び TiO_2 層が基板を加熱することなく形成されてなる
請求項1乃至4のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項6】 設計主波長を λ としたときに、前記 TiO_x 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層の膜厚が $\lambda/4$ である
請求項1乃至5のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項7】 前記Ag層の膜厚が、 $150 \sim 200\text{ nm}$
の範囲にある請求項1乃至6のいずれか一項に記載の
高反射ミラー。

【請求項8】 基板上に、 SiO_x 層 ($1 \leq x \leq 2$)、
 Cr 層、Ag層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層をこの順に
積層して成る高反射ミラー。

【請求項9】 更に、前記 TiO_2 層上に SiO 層が形
成されて成る請求項8記載の高反射ミラー。

【請求項10】 前記 SiO 層の膜厚が、 $1 \sim 10\text{ nm}$
の範囲にある請求項9記載の高反射ミラー。

【請求項11】 可視域の光に対する反射率が97%以
上である請求項8乃至10のいずれか一項に記載の高反
射ミラー。

【請求項12】 前記 SiO_x 層、 Cr 層、Ag層、 Al_2O_3 層及
び TiO_2 層が基板を加熱することなく形成
されなる請求項8乃至11のいずれか一項に記載の高反
射ミラー。

【請求項13】 設計主波長を λ としたときに、前記 SiO_x 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層の膜厚が $\lambda/4$ である
請求項8乃至12のいずれか一項に記載の高反射ミラ
ー。

【請求項14】 前記 Cr 層の膜厚が、 $10 \sim 40\text{ nm}$
の範囲にある請求項8乃至13のいずれか一項に記載の
高反射ミラー。

【請求項15】 前記Ag層の膜厚が、 $150 \sim 200\text{ nm}$
の範囲にある請求項8乃至14のいずれか一項に記
載の高反射ミラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属膜の特徴を生
かした高反射のミラーであり、膜総数が少なくて生産性
が高く、しかも密着性と耐腐食性にも優れており、特
に、カメラ、複写機、プリンタ等の高機能な光学機器に

好適な高反射ミラーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】この種の反射鏡として、例えば特開平2
-109003号公報には、基板上に金属酸化物からなる
中間層を設け、その上に金属反射膜を積層し、さらに
必要に応じて、この金属反射膜の上に保護膜を積層した
ものが開示されている。

【0003】一方、特開平11-64612号公報には
下地層とAg層の間に SiO_2 層を挿入した構成が開示
されている。また特開昭52-40348号公報にはア
ラスチック基板と金属膜との間に SiO 層を挿入した構
成が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の
特開平2-109003号公報に記載のミラーにおいては、
保護層を増反射構成とする場合に、低屈折率材料と
高屈折率材料を6層以上積層することを必要としている
ため、成膜に時間がかかり、生産性も低い上に、内部応
力が複雑に絡み合うため耐久試験等により反射率の低下
や剥がれ、浮きなどの膜劣化が懸念された。また、低屈
折率材料として酸化シリコンやフッ化マグネシウムを推
奨しているが、耐久性や成膜安定性の観点から見て問題
があった。

【0005】一方、特開平11-64612号公報ある
いは特開昭52-40348号公報に記載されたミラー
においては、Ag層と SiO_2 層、Ag層と SiO 層との
密着性は必ずしも良好とは言えないため、Ag層の上
に応力の大きな増反射層を堆積した場合、長時間に及ぶ
恒温恒湿試験等において浮きや剥離、クラック等が生じ
る不安が残るという未解決の課題があった。

【0006】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を
解決し、高い反射率を有し、膜総数が少なくて生産性も
高いうえに、ガラス基板やアラスチック基板に対する密
着性および耐腐食性に優れた高反射ミラーを提供するこ
とにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため
の本発明の一実施態様の高反射ミラーは、基板上に、 TiO_x 層 ($1 \leq x \leq 2$)、Ag層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層をこの順に積層して成る。

【0008】上記実施態様の高反射ミラーにおいては、
更に、前記 TiO_2 層上に SiO 層を形成しても良い。
この SiO 層の膜厚は、好ましくは $1 \sim 10\text{ nm}$ の範囲
に形成される。前記 TiO_x 層、Ag層、 Al_2O_3 層及
び TiO_2 層は基板を加熱することなく形成することが
望ましい。更に、設計主波長を λ としたときに、前記 TiO_x 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層の膜厚は $\lambda/4$ に形
成されることが望ましい。

【0009】また、Ag層の膜厚は、 $150 \sim 200\text{ nm}$
の範囲に形成されることが望ましい。このような構成

をとることによって、本実施態様の高反射ミラーは、可視域の光に対して97%以上の反射率が得られる。

【0010】また、上記目的を達成するための本発明の他の実施態様の高反射ミラーは、基板上に、 SiO_x 層($1 \leq x \leq 2$)、 Cr 層、 Ag 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層をこの順に積層して成る。

【0011】上記実施態様の高反射ミラーにおいては、更に、前記 TiO_2 層上に SiO 層を形成しても良い。この SiO 層の膜厚は、好ましくは1~10nmの範囲に形成される。前記 SiO_x 層、 Cr 層、 Ag 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層は基板を加熱することなく形成することが望ましい。更に、設計主波長を入としたときに、前記 SiO_x 層、 Al_2O_3 層及び TiO_2 層の膜厚は $\lambda/4$ に形成されることが望ましい。また、 Cr 層の膜厚は10~40nmの範囲に形成されることが望ましい。一方、 Ag 層の膜厚は、150~200nmの範囲に形成されることが望ましい。このような構成をとることによって、本実施態様の高反射ミラーは、可視域の光に対して97%以上の反射率が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施態様を図面に基づいて詳細に説明する。

【0013】図1は、本発明の高反射ミラーの第1実施態様の膜構成を示す概略断面図である。図1において、基板10は、光学部品において従来から利用されている材質で、例えばガラス基板や、ポリカーボネート基板、アクリル基板等の樹脂(プラスチック)基板である。

【0014】基板10上には TiO_2 や TiO 等を出発材料とする TiO_x 層11が形成されている。ここで、 $1 \leq x \leq 2$ である。成膜時には、酸素導入を行なっても、行なわなくてもよい。この下引層(アンダーコート)はこのあとに成膜する Ag 層12に対する密着性と耐腐食性を強化するもので、膜厚としては $\lambda/4$ (λ : 設計主波長)程度あれば充分であり、従来から懸念されている短波長域における反射率低下の影響はほとんど受けない。

【0015】前記 TiO_x 層11からなるアンダーコートの上には Ag 層12が形成される。 Ag 層12の成膜には、通常の抵抗加熱を用いてもよいが電子ビーム(EB)蒸着にすれば成膜時間が格段に短くて済む。膜厚としては150~200nmが適当である。

【0016】前記 Ag 層12上には Al_2O_3 層13が形成される。第3層である Al_2O_3 層13は、この上に形成する第4層の TiO_2 層14とともに保護膜としての効果を有し、かつ、増反射構成における低屈折率誘電体層と同様の働きをする。

【0017】前記 Al_2O_3 層13は、従来から知られている通り緻密な膜のため耐水性、引っ搔きにも強く、安定した成膜を行なうことができる。成膜方法には通常の真空蒸着法やスパッタリング法が適用できる。

【0018】前述のように、 Al_2O_3 層13上には増反射構成における高屈折率誘電体層である TiO_2 層14が形成される。 TiO_2 層14は、基板加熱等を行なわなくても室温成膜で高屈折率を出せるため、 Al_2O_3 層13と重ねた2層構成で充分に増反射効果が得られる。このようにして、 Ag 層12の高反射特性を生かした極めて高反射率の高反射ミラーを実現できる。

【0019】図2は、本発明の高反射ミラーの第2実施態様の膜構成を示す概略断面図である。図2において、図1と同一の部材には同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。図2に示すように、必要に応じて、 TiO_2 層14上に更に SiO 層15を形成しても良い。 SiO 層15の膜厚は、分光特性に影響を与えない程度に薄くすることが望ましい。このように、最上層として SiO 層15を形成することによって、より耐久性に優れたミラーを得ることができる。

【0020】上記の第1及び第2実施態様によれば、膜総数が4ないし5層と非常に少なく、従って生産性が高い。また、基板加熱の困難な樹脂基板においても密着性が高く、耐久面で問題なく、しかも、高反射率である金属膜本来の特徴を生かした高機能な高反射ミラーを得ることができる。例えば、可視域においてほぼ97%以上という高い反射率を有し、しかも耐久性に優れた Ag 高反射ミラーを実現できる。

【0021】(実施例1) 以下のようにして、図1に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板10を窒素プローラにより洗浄した後、真空蒸着装置により、 1×10^{-4} Paの圧力まで排気したうえで、反応ガス導入ラインから酸素ガスを導入して 1×10^{-2} Paの圧力に調整し、この真空中で電子銃により TiO_2 を加熱して膜厚125nmの TiO_x 層(本実施例では TiO_2 層)11を成膜した。次いで、 Ag をEB加熱により厚さ150nmに蒸着し Ag 層12を成膜した。続いて、前述と同様に酸素ガスを導入して 1×10^{-2} Paの真空中に調整し、この真空中で電子銃により Al_2O_3 を厚さ $\lambda_1/4$ (λ_1 : 設計主波長)に成膜し、 Al_2O_3 層13を形成した。この上に Al_2O_3 層13と同様に、同じ真空中で電子銃により TiO_2 を $\lambda_2/4$ (λ_2 : 設計主波長)成膜し、 TiO_2 層14を形成した。上記のアンダーコート、 Ag 膜および増反射膜の蒸着はすべて基板を加熱することなく連続的に行なわれた。なお本実施例では、それぞれを区別するため、設計主波長を λ_1 、 λ_2 と記載しているが、通常これらは等しい。

【0022】このようにして得られた高反射ミラーの反射率の分光特性は、図3に示すように、波長400~700nmの領域で97%以上であることが確かめられた。図3において、横軸は波長(nm)、縦軸は反射率(%)を示す。

【0023】(実施例2) 以下のようにして、図2に示

す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板30上に、実施例1と同様の手順で、 TiO_x 層（本実施例では TiO_2 層）11、Ag層12、 Al_2O_3 層13及び TiO_2 層14を積層した。更に、 TiO_2 層14上に SiO 層15を膜厚10nmに成膜した。
【0024】（比較例1）以下のようにして、図4に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板30上に、実施例1と同様の手順で TiO_x 層（本比較例では TiO_2 層）21及びAg層22を形成した。その上に SiO_2 をEB蒸着により $\lambda/4$ 成膜し、 SiO_2 層23を形成した。さらに TiO_2 層24

の成膜を実施例1と同様に行なった。

【0025】実施例1、2とも恒温恒湿による耐久試験後の反射率測定、テープテストによる密着力評価とも良好であった。また、外観上もクモリ、膜フレ、膜ハガレ等の異常も確認されなかった。

【0026】一方、比較例1では、耐久テスト後の密着力テストによりAg層22と SiO_2 層23間で容易に剥がれ、密着性に乏しいことがわかった。評価テストの結果を表1にまとめて示す。

【0027】

【表1】表1

評価項目	恒温恒湿試験			
	密着力（テープ）	クモリ	膜フレ	膜ハガレ
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
比較例1	×	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
比較例2	×	○	○	×

【0028】図5、本発明の高反射ミラーの第3実施様の膜構成を示す概略断面図である。図5において、基板30は、光学部品において従来から利用されている材質で、例えばガラス基板や、ポリカーボネート基板、アクリル基板等の樹脂（プラスチック）基板である。

【0029】基板30上には、成膜時に酸素導入を行ない SiO を出発材料とする SiO_x 層31が形成される。そして、この上に膜厚が薄いCr層32が形成される。これらの下引層はこのあとに成膜するAg層33に対する密着性と耐腐食性を強化するもので、膜厚としては SiO_x 層31が $\lambda/4$ （ λ ：設計主波長）に形成されるのが望ましい。Cr層32は、Ag膜33に対する密着性を強化するためのもので、10~40nm程度あれば充分であり、従来例に記載されているような短波長域における反射率低下の影響はほとんど受けない。

【0030】 SiO_x 層31とCr層32からなる下引層の上には、Ag層33が形成される。Ag層33の成膜には、通常の抵抗加熱を用いてもよいが電子ビーム（EB）蒸着にすれば成膜時間が格段に短くて済む。膜厚としては150~200nmが適当である。

【0031】Ag層33上には Al_2O_3 層34が形成される。この Al_2O_3 層34は、この上に形成する TiO_2 層35とともに保護膜としての効果をもち、加えて、増反射構成における低屈折率誘電体層と同様の働きをする。

【0032】 Al_2O_3 層34は従来から知られている通り緻密な膜のため、耐水性、引っ搔きにも強く、安定した成膜を行なうことができる。また、膜形成には通常

の真空蒸着法やスパッタリング法が適用できる。

【0033】 Al_2O_3 層34上には増反射構成における高屈折率誘電体層である TiO_2 層35が形成される。 TiO_2 層35は、基板加熱等を行なわなくても室温成膜で高屈折率を出せるため、 Al_2O_3 層34と重ねることで充分増反射効果を發揮できる。すなわち、 Al_2O_3 層34と TiO_2 層35の2層で、Ag層33の高反射特性を生かした高反射ミラーを実現できる。

【0034】図6は、本発明の高反射ミラーの第4実施態様の膜構成を示す概略断面図である。図6において、図5と同一の部材には同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。図6に示すように、必要に応じて、 TiO_2 層35上に更に SiO 層36を形成しても良い。 SiO 層36の膜厚は、分光特性に影響を与えない1~10nmの範囲とすることが望ましい。このように、最上層として SiO 層36を形成することによって、より耐久性に優れたミラーを得ることができる。

【0035】上記の第3及び第4実施態様によれば、膜総数が5ないし6層と非常に少なく、従って生産性が高いえに、基板加熱の困難な樹脂基板においても密着性が高く耐久面で問題なく、しかも、高反射率である金属膜本来の特徴を生かした高機能な高反射ミラーを得ることができる。例えば、可視域においてほぼ97%以上という高い反射率を有し、しかも耐久性に優れたAg高反射ミラーを実現できる。

【0036】（実施例3）以下のようにして、図5に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板30を窒素プロードにより洗浄した後、真空蒸着裝

置により、 1×10^{-3} Paの圧力まで排気したうえで、反応ガス導入ラインから酸素ガスを導入して 1.06×10^{-2} Paの圧力に調整し、この真空中で抵抗加熱によりSiOを加熱して光学膜厚で $\lambda_1 / 4$ (λ_1 : 設計主波長) のSiO層31を形成した。続いてCr層32をEB加熱により膜厚20 nmに成膜した。次いで、AgをEB加熱により膜厚150 nmに蒸着し、Ag層33を形成した。その上に前述と同様に酸素ガスを導入して 1×10^{-2} Paの真空中で電子銃によりAl₂O₃を光学膜厚が $\lambda_2 / 4$ (λ_2 : 設計主波長) となるように成膜し、Al₂O₃層34を形成した。この上にAl₂O₃層34と同様に、同じ真空中で電子銃によりTiO₂を光学膜厚が $\lambda_3 / 4$ (λ_3 : 設計主波長) となるように成膜し、TiO₂層35を形成した。これらのアンダーコート、Ag膜および増反射膜の蒸着はすべて基板を加熱することなく連続的に行なわれた。なお本実施例では、それぞれを区別するため、設計主波長を λ_1 、 λ_2 、 λ_3 と記載しているが、通常これらは等しい。

【0037】このようにして得られた高反射ミラーの反射率の分光特性は、図7に示すように、波長400~700 nmの領域で97%以上であることが確かめられた。図7において、横軸は波長(nm)、縦軸は反射率(%)を示す。

【0038】(実施例4) 以下のようにして、図6に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板30上に、実施例3と同様にSiO層31、Cr層32、Ag層33、Al₂O₃層34及びTiO₂層35を積層した。更に、TiO₂層35上にSiO層36を膜厚10 nmに成膜した。

【0039】(比較例2) 以下のようにして、図8に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板40上に実施例3と同様の手順でCr層以外のSiO層41、Ag層43、Al₂O₃層44及びTiO₂層45を積層し、4層の膜構成を有する高反射ミラーを作製した。

【0040】実施例3、4とも恒温恒湿による耐久試験後の反射率測定、テープテストによる密着力評価とも良

好であった。また、外観上もクモリ、膜ワレ、膜ハガレ等の異常も確認されなかった。

【0041】一方、比較例2では、耐久テスト後取り出して観察したところ、浮き、剥離等が激しく密着力テストによりAg層43とSiO層41間で容易に剥がれ、密着性に乏しいことがわかった。評価テストの結果を先の表1にまとめて示す。

【0042】

【発明の効果】このように本発明の高反射ミラーは、高い反射率、耐久性を有し、高反射率が時間とともに低下するおそれがないうえに、膜総数が少なくて製造工程が簡単であり、従って安価である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高反射ミラーの第1実施態様を示す概略断面図である。

【図2】本発明の高反射ミラーの第2実施態様を示す概略断面図である。

【図3】実施例1の高反射ミラーにおける反射率の分光特性を示すグラフである。

【図4】比較例1の高反射ミラーの構成を示す概略断面図である。

【図5】本発明の高反射ミラーの第3実施態様を示す概略断面図である。

【図6】本発明の高反射ミラーの第4実施態様を示す概略断面図である。

【図7】実施例3の高反射ミラーにおける反射率の分光特性を示すグラフである。

【図8】比較例2の高反射ミラーの構成を示す概略断面図である。

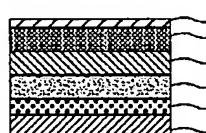
【符号の説明】

- 10、30 基板
- 11 TiO_x層
- 12、33 Ag層
- 13、34 Al₂O₃層
- 14、35 TiO₂層
- 15、36 SiO層
- 31 SiO_x層
- 32 Cr層

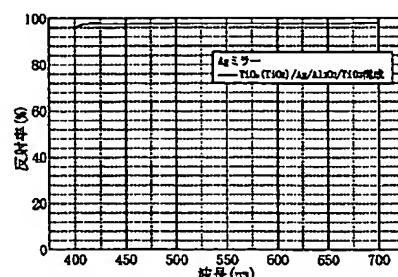
【図1】



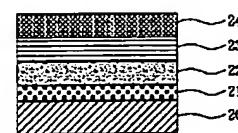
【図2】



【図3】

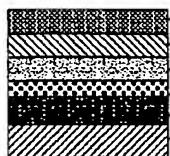


【図4】

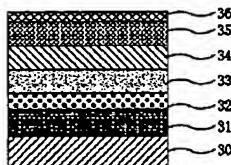


(6) 開2002-55213 (P2002-552JL)

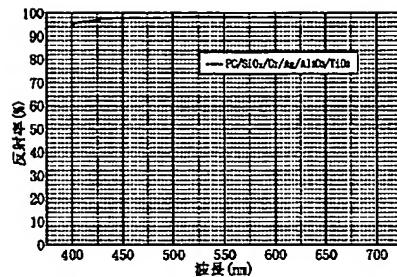
【図5】



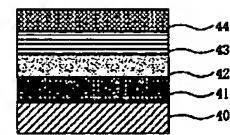
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H042 DA04 DA09 DA15 DA18
4F100 AA19D AA20E AA21B AA21E
AB13C AB24C AK45A AT00A
BA10A BA10E EH66 GB90
JB02 JL02 JL11 JN06
4K029 AA11 BA04 BA07 BA44 BA46
BA48 BB02 BC07 BD09 CA02
DB21 EA01 FA04